

D3

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 25/26

C01D 15/00 H01M 4/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02146259.3

[43] 公开日 2003 年 3 月 12 日

[11] 公开号 CN 1401559A

[22] 申请日 2002.10.18 [21] 申请号 02146259.3

[71] 申请人 北大先行科技产业有限公司

地址 102200 北京市科技园区超前路 9 号

[72] 发明人 周恒辉 陈继涛 徐小明

[74] 专利代理机构 北京华一君联专利事务所

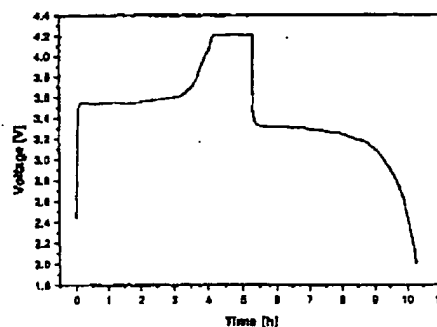
代理人 余长江

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称 磷酸亚铁锂的制备方法及其采用该材料的锂离子电池

[57] 摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极活性材料的制备, 特别涉及一种磷酸亚铁基锂盐的制备, 及采用该材料的锂离子电池。本发明采用固相法将一定比例的锂盐、亚铁盐和磷酸盐混合均匀, 然后将混合物在惰性气氛中热解, 热解过程中掺入一定量导电剂, 得到的磷酸亚铁基锂盐正极材料, 导电性能得到改善, 具有良好的电化学性能, 制备条件简单、安全、成本低, 所得正极材料比容量较高、循环性能优良, 具有 3.3V 左右的稳定放电电压平台。以该磷酸亚铁基锂盐为正极, 碳材料为负极, 溶解在有机混合溶剂中的锂盐为电解液, 聚丙烯多孔膜为隔膜, 构成的锂离子电池, 其正极材料可逆容量大于 $95\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可广泛应用于各用电领域。



ISSN 1008-4274

02146259.3

权 利 要 求 书

第1/2页

1、一种磷酸亚铁锂的制备方法，其步骤包括

1) 将锂盐、亚铁盐和磷酸盐按比例混合，其中 Li:Fe:P 摩尔比为 $(0.97-1.2):1:1$;

2) 将混合物碾磨 1-2 小时，碾磨时掺入适量酒精;

3) 然后将混合均匀的材料放入热解炉，在流速为 $0.01\sim 50$ 升/分钟，最好在 $2\sim 10$ 升/分钟的情性气流保护中加热预处理，升温速率为 $1\sim 20$ $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ ，预处理温度维持在 $100\sim 500$ $^{\circ}\text{C}$ ，预处理时间在 1-30 小时;

4) 待温度降至室温时取出材料，加入酒精和炭黑后重新研磨，炭黑量为 1-10%;

5) 混合均匀后，将材料放入热解炉中进行高温热处理，温度维持在 $500\sim 900$ $^{\circ}\text{C}$ ，热处理时间为 $10\sim 48$ 小时，然后降温至室温。

2、如权利要求 1 所述的磷酸亚铁锂的制备方法，其特征在于其中所述的锂盐选自 Li_2CO_3 ， LiOH ，草酸锂，醋酸锂等含锂盐；亚铁盐选自草酸亚铁，醋酸亚铁，氯化亚铁、硫酸亚铁、磷酸亚铁等含亚铁盐；磷酸盐选自磷酸铵，磷酸氢铵，磷酸二氢铵，磷酸亚铁等含磷酸盐。

3、如权利要求 1 所述的磷酸亚铁锂的制备方法，其特征在于所述情性气体选自氮气，氩气。

4、如权利要求 1 所述的磷酸亚铁锂的制备方法，其特征在于所述炭黑为导电炭黑，以乙炔黑为宜。

5、采用权利要求 1 所述方法制备的磷酸亚铁锂的锂离子电池，包括正极，负极，电解液，隔膜，其特征在于所述正极包括：磷酸亚铁锂正极活性物质 Li_xFePO_4 ，其中 $0.97 < x < 1.2$ ；导电剂和黏结剂；三者的质量比依次为： $99.4-74\%:0.5-16\%:0.1-10\%$ 。

6、如权利要求 5 所述的锂离子电池，其特征在于所述导电剂选自石墨或者炭黑，或者它们的混合物，为混合物时重量比依次为 $(1-2):(2-3)$ 。

7、如权利要求 5 所述的锂离子电池，其特征在于所述黏结剂选自聚四氟乙烯，或聚偏氟乙烯，或丁苯乳胶衍生物。

8、如权利要求 5 所述的锂离子电池，其特征在于负极为碳材料构成，该碳材料选自人造石墨、天然石墨、微晶石墨、中间相碳小球，含氢碳。

9、如权利要求 5 所述的锂离子电池，其特征在于所述电解液为浓度为一摩尔每升的锂盐的有机混合溶剂溶液，其中锂盐选自高氯酸锂、六氟磷酸锂；有

02146259.3

权 利 要 求 书 第2/2页

机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯，或其组合；为碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯的两种组合时，体积比为(1:9)-(9:1)，或三种组合时，体积比为 1:1:1。

10、如权利要求 5 所述的锂离子电池，其特征在于所述隔膜为高分子聚合物微孔薄膜，包括聚丙烯微孔薄膜，或聚丙烯与聚乙烯的复合膜。

磷酸亚铁锂的制备方法及采用该材料的锂离子电池

技术领域：本发明涉及一种锂离子电池正极活性材料的制备，特别涉及一种磷酸亚铁基锂盐的制备，及采用该材料的锂离子电池。

背景技术：自1991年锂离子电池问世以来，其正极材料一直作为材料研究的热点。目前的研究主要集中在含锂过渡金属氧化物方面，过渡金属主要为镍、钴、锰。近年来，由于铁在地壳中含量丰富，价格便宜，与环境友好，基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对的物质引起了人们极大的兴趣，所以人们竞相研究含铁的锂盐，以期取代当前的正极材料。

Goodenough 小时【A. K. Pad 小时 i, K.S.Nanjundaswamy, J.B.Goodenough 小时, J. Electrochem. Soc., 144(1997)1188】等合成了一种含铁锂盐 LiFePO_4 ，用该物质作为锂离子电池正极材料具有较高的理论比容量（170mA 小时/g），大于商品化 LiCoO_2 的 140 mA 小时/g 的实际容量性能，所以引起研究者的极大关注，但由于这种材料的导电性很差，所以只能在极小倍率下充放电，这就大大限制了其在实际电池中的应用。

技术内容：本发明的目的是提供一种锂离子电池磷酸亚铁基锂盐正极活性材料的制备方法，改善其导电性能；

本发明的目的还在于使该活性材料具有良好的电化学性能，成本低廉，及减少环境污染。

本发明的目的还在于提供一种采用该种正极活性材料的锂离子电池。

（本发明的磷酸亚铁锂的制备方法，其步骤包括

- 1、将锂盐、亚铁盐和磷酸盐按比例混合，其中 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ 摩尔比为（0.97-1.2）:1:1；
- 2、将混合物碾磨 1-2 小时，碾磨时掺入适量酒精；
- 3、然后将混合均匀的材料放入热解炉，在流速为 0.01~50 升/分钟，最好在 2~10 升/分钟的惰性气流保护中加热预处理，升温速率为 1~20 °C/分钟，预处理温度维持在 100~500°C，预处理时间在 1-30 小时；
- 4、待温度降至室温时取出材料，加入酒精和炭黑后重新研磨，炭黑量为 1-

02146259.3

说明书 第2/4页

10%;

5、混合均匀后,将材料放入热解炉中进行高温热处理,温度维持在 500--900℃,热处理时间为 10~48 小时,然后降温至室温。

其中制备上述电池正极活性物质的锂盐选自 Li_2CO_3 , LiOH , 草酸锂, 醋酸锂等含锂盐。亚铁盐选自草酸亚铁, 醋酸亚铁, 氯化亚铁、硫酸亚铁、磷酸亚铁等含亚铁盐。磷酸盐选自磷酸铵, 磷酸氢铵, 磷酸二氢铵, 磷酸亚铁等含磷酸盐。所述惰性气体选自氮气, 氩气。所述炭黑为导电炭黑, 以乙炔黑为宜。

本发明的采用上述材料的锂离子电池包括正极, 负极, 电解液, 隔膜, 其中:

所述正极包括: 正极活性物质 Li_xFePO_4 , ($0.97 < x < 1.2$), 导电剂和黏结剂, 它们的质量比依次为: 99.4-74%: 0.5-16%: 0.1-10%; 所述导电剂选自石墨或者炭黑, 或者它们的混合物, 混合物混合重量比依次为(1-2): (2-3);

所述黏结剂选自聚四氟乙烯, 或聚偏氟乙烯, 或丁苯乳胶衍生物;

所述负极为碳材料构成, 该碳材料选自人造石墨、天然石墨、微晶石墨、中间相碳小球, 含氢碳;

所述电解液为浓度为一摩尔每升的锂盐的有机混合溶剂溶液, 其中锂盐选自高氯酸锂、六氟磷酸锂; 有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯, 或其组合;

所述电池的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯的两种组合时, 体积比为(1:9)-(9:1), 或三种组合时, 体积比为 1: 1: 1。

所述隔膜为高分子聚合物微孔薄膜, 包括聚丙烯微孔薄膜, 或聚丙烯与聚乙烯的复合膜。

本发明采用固相法合成了一种改善了导电性能并且具有良好的电化学性能的含铁锂盐--- Li_xFePO_4 , ($0.97 < x < 1.2$), 该材料具有良好的 3.3V 左右的放电电压平台, 并且由于该材料不含有 Co 等对环境有较大污染的元素, 因而环保性能优良, 而且由于合成所采用的亚铁盐、磷酸盐等容易得到, 价格便宜, 所以合成的材料价格便宜。

本发明的优点是:

- 1、制备使用原材料来源广泛, 无污染, 制备方法简单、安全性好、成本低;
- 2、所制备的正极材料的大电流放电性能得到改善, 放电电压平台十分平稳;
- 3、所制备正极材料结构稳定, 与各类负极及电解液的相容性好, 循环性能

02146259.3

说明书 第3/4页

优良。

本发明的锂离子电池的用途广泛，包括用于智能芯片、移动电话、笔记本电脑、摄像机、电动自行车、电动汽车、电动玩具等，因其可制成大小不同的各种形状，适用于各种用电领域使用。

附图说明：

图 1 按实施例 1 所制备的磷酸亚铁基锂盐的晶体衍射图，采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶辐射， $\lambda=0.15418\text{nm}$ 。

图 2 按实施例 1 所制备锂离子电池充放电曲线图，电压范围 $2.0\text{V}\sim 4.2\text{V}$ ，电解液为 1mol/L 的 $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ (1:1)，充放电电流为 20mA/g ，测量温度 $25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 。

图 3 按实施例 1 所制备锂离子电池在不同充放电电流下的放电曲线，电压范围 $2.0\text{V}\sim 4.2\text{V}$ ，电解液为 1mol/L 的 $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ (1:1)，充放电电流为别为 1, 20, 100 mA/g ，测量温度 $25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 。

图 4 按实施例 4 所制锂离子电池的循环性能图，所用条件同图 1。

实施方案：为了更清楚地说明本发明，列举以下实施例，但其对本发明无任何限制。

实施例 1：

(将 0.5 摩尔碳酸锂和 1 摩尔草酸亚铁以及 1 摩尔磷酸氢铵混合，加入玛瑙罐中，加入 200ml 酒精，密封玛瑙罐，在球磨机上混合 1 小时，在 6 升/分钟的氮气气氛下，以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升至 400°C ，保持该温度 10 小时，降温至 20°C ，取出材料加入 10 克碳黑于玛瑙罐中，加入适量酒精，密封后球磨 1 小时，然后在 6 升/分钟的氮气气氛下，以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升至 600°C ，保持该温度 20 小时，然后降温至 20°C 。所得正极材料按下述方法制备电极为样品 A。图 1 为样品 A 典型的 XRD 图，与前文中所述文献值相似，未观察到掺入导电剂所致的杂质峰。)

称取 9 克样品 A，加入 0.5 克炭黑，0.5 克聚四氟乙烯，研磨均匀后，制成电极，选取合适量的正极片，配以人造石墨为负极，以溶解在碳酸乙酯+碳酸二乙酯(体积比 1:1)混合溶剂中的 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiClO}_4$ 为电解液，聚丙烯微孔薄膜为隔膜，组装成电池，电池中所含磷酸亚铁基锂为 1 克，按 20mA/g (以正极计) 的速率充电至 4.2 伏，放电至 2.0 伏，图 1 为电池的第一次充放电曲线，表明所测电池有 3.3V 的稳定的放电电压平台，可计算出样品 A 的可逆比容量为 95 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

02146259.3

说明书 第4/4页

时 $\cdot g^{-1}$ 。图 3 为电池在不同充放电电流条件下的放电曲线，在 1~100mA/g 的充放电电流范围内，正极活性物质的可逆容量介于 81~101mA 小时/g 之间。

实施例 2:

将 0.52 摩尔碳酸锂和 1 摩尔草酸亚铁以及 1 摩尔磷酸氢铵混合，加入玛瑙罐中，加入 200ml 酒精，密封玛瑙罐，在球磨机上混合 1 小时，在 6 升/分钟的氮气气氛下，以 5℃/分钟的速率升至 400℃，保持该温度 10 小时，然后在 6 升/分钟的氮气气氛下，以 5℃/分钟的速率升至 600℃，保持该温度 20 小时，然后降温至 20℃。所得样品 B 按实例 1 的方法制备电极片并组装成电池后以 20mA/g 的电流充放电，测定可逆比容量为 50mA 小时 $\cdot g^{-1}$ 。

实施例 3:

按实例 1 的方法制备的磷酸亚铁基锂（样品 C），按下面方法制备相应的电极：称取 9.2 克正极，加入 0.5 克炭黑，0.3 克聚偏氟乙烯，研磨均匀后，制成电极。按实例 1 的方法组装成电池后测定可逆比容量为 96mA 小时 $\cdot g^{-1}$ 。

实施例 4:

按实例 1 的方法制备的磷酸亚铁基锂（样品 D）电极和碳电极，用溶解在碳酸乙酯+碳酸二甲酯+碳酸二乙酯(体积比 1 : 1: 1)混合溶剂中的 1.0 mol $\cdot L^{-1}$ LiPF₆ 为电解液，按实例 1 的方法测定可逆比容量为 96mA 小时 $\cdot g^{-1}$ 。图 4 为相应电池的循环曲线，经 10 次循环，容量保持率仍在 99% 以上。

实施例 5:

按实例 1 的方法制备磷酸亚铁基锂（样品 D）电极，负极采用中间相碳微球，按照实施例 1 的方法组装电池测定可逆比容量为 101mA 小时 $\cdot g^{-1}$ 。

02146259.3

说明书附图

第1/2页

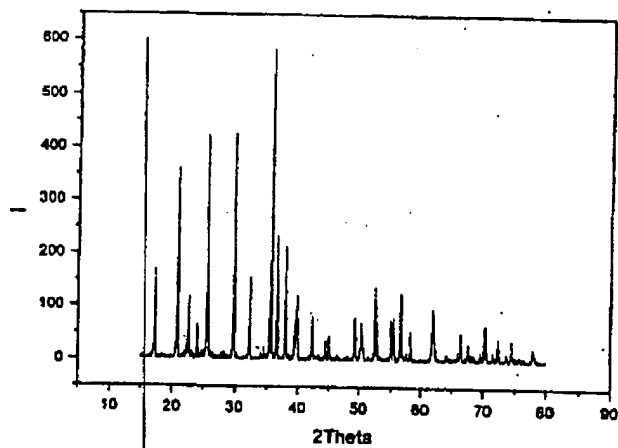


图 1

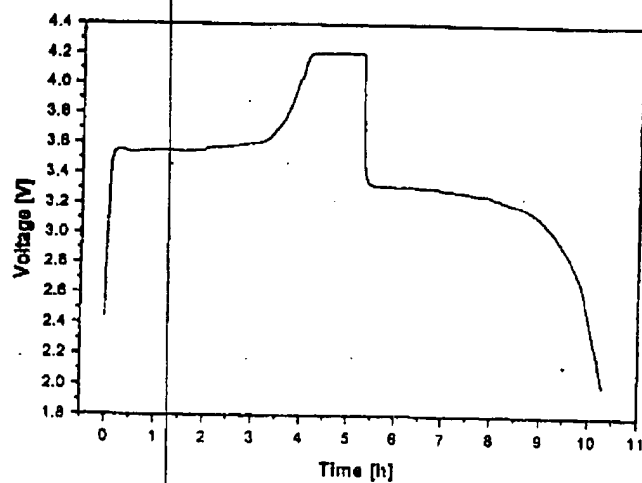


图 2

02146259.3

说明书附图 第2/2页

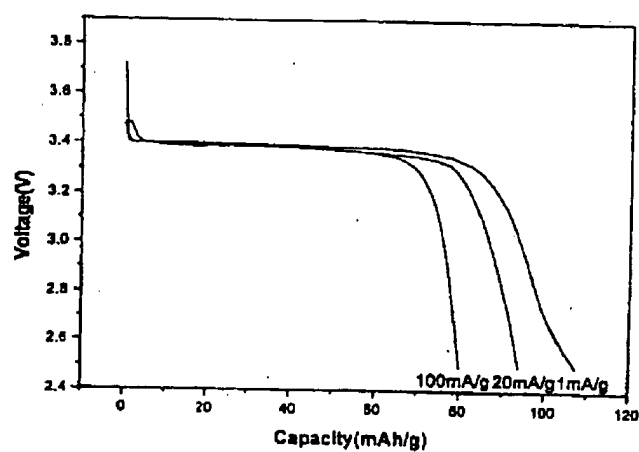


图 3

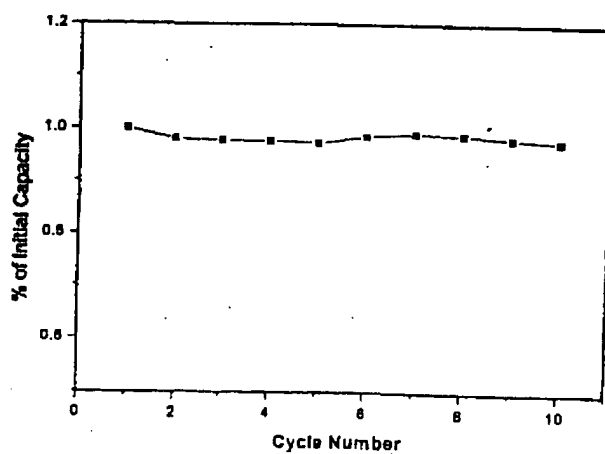


图 4

D₂锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 的研究进展张新龙¹, 胡国荣¹, 彭忠东¹, 廖刚², 禹筱元¹

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 磷酸铁锂是一种具有良好应用前景的锂离子正极材料, 它价格低廉、对环境友好, 但导电率低, 大电流充放电时容量衰减很快。介绍了 LiFePO₄ 的结构、充放电机理、制备方法, 同时也总结了在提高导电率方面所取得的成果。

关键词: 锂离子电池; 电极材料; 磷酸铁锂

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2003)04-0252-03

Development of LiFePO₄ as cathode material of Li-ion batteryZHANG Xin-long¹, HU Guo-rong¹, PENG Zhong-dong¹, LIAO Gang², YU Xiao-yuan¹

(1. College of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

2. Institute of Material and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract LiFePO₄ was emerging as the most promising material to replace lithiated transition metal oxide as cathode material for secondary Li-ion batteries. It was inexpensive, non-toxic, environmentally benign, but it had low electronic conductivity and the reversible capacity loss at higher current density. The structure, mechanism of charge and discharge, method of preparation as well as the result concerned with enhancing its electronic conductivity of the field obtained was summarized.

Key words Li-ion battery; electrode material; LiFePO₄

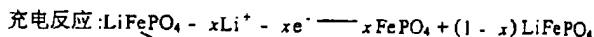
铁基化合物除价格低廉、储量丰富外, 最大优点是无毒。以前的研究集中于同 LiCoO₂ 和 LiNiO₂ 结构相同的层状 LiFeO₂^[1]。但 Li_{1-x}FeO₂ (R3m, 0 < x < 1) 很不稳定, 因为离子半径比 $r_{Fe^{3+}}/r_{Li^+} = 0.88$ 不满足层状 AB₂O₄ (R3m) 化合物的半径准则 $r_B/r_A < 0.86$ ^[2]。另一问题是 Fe⁴⁺/Fe³⁺ (e_g: 3d⁶σ*) 电对离 Li/Li⁺ 电对太远, 而 Fe³⁺/Fe²⁺ (t_{2g}: 3d⁶π*) 电对离 Li/Li⁺ 电对太近。为了克服这些困难, Goodenough 小组研究了一系列包含较大阴离子 (XO₄)^{y-} (X = S, P, As, Mo, W, y = 2 或 3) 的化合物^[3-6]。其中 PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 能够稳定此结构并把 Fe³⁺/Fe²⁺ 电对能级降低到有用的级别。具有强 X-O 共价键的大阴离子 (XO₄)^{y-} 通过 Fe-O-X 诱导效应稳定了 Fe³⁺/Fe²⁺ 的反键态, 从而产生了适宜的高电压。具有规则橄榄石型的 LiFePO₄ 能产生 3.4 V (vs. Li/Li⁺) 的电压, 在适当温度下, 循环性能良好, 可逆容量达 120 mAh/g。尽管此容量是在非常低的电流密度下取得的, 许多科研小组着手研究此材料^[7-13]。

1 LiFePO₄ 的结构

LiFePO₄ 在自然界中以磷酸铁锂矿的形式存在, 属于橄榄石型结构, 空间群为 P_{6mm}^[16]。在此结构中, Fe³⁺/Fe²⁺ 相对金属锂的电压为 3.4 V, 此电压较为理想, 因为它不至于高到分解电解质, 又不至于低到牺牲能量密度。A. K. Padhi 等人^[5]根据诱导效应和 Madelung 电场系统性地研究了包含 (XO₄)^{y-} (X = S, P, As, Mo, W, y = 2 或 3) 的化合物的 Fe³⁺/Fe²⁺ 氧化还原电位。Fe³⁺/Fe²⁺ 在 LiFePO₄ 中的高电位可解释为: ①通过 Fe八面体-O-P四面体的诱导效应使 Fe 产生了很强的离子性; ②通过共边的 FeO₆ 八面体的阳离子之间库仑斥力对 Madelung 数的作用。

2 LiFePO₄ 的充放电机理

LiFePO₄ 的充放电反应如下所示^[5]:



作者简介:

张新龙(1978-), 男, 辽宁人, 中南大学硕士研究生, 研究方向: 应用电化学;

胡国荣(1963-), 男, 湖南人, 中南大学教授, 博士生导师, 研究方向: 应用电化学;

彭忠东(1969-), 男, 湖南人, 中南大学博士生, 研究方向: 应用电化学;

廖刚(1978-), 男, 湖北人, 中国地质大学硕士研究生, 研究方向: 应用电化学;

禹筱元(1970-), 女, 湖南人, 中南大学博士生, 研究方向: 应用电化学。

放电反应: $\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$

其反应是在 LiFePO_4 和 FePO_4 两相之间进行。由晶格常数的变化可以算出,在 LiFePO_4 被氧化为 FePO_4 时,其体积减小了 6.81%,充电过程中的体积收缩可以弥补碳负极的膨胀,有助于提高锂离子电池的体积利用效率^[12]。

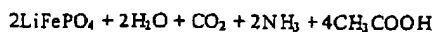
A. K. Padhi 等^[11]指出,锂通过不断减少的 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面嵌入到 FePO_4 结构中是循环过程中的控制步骤。由于 FePO_4 界面的面积逐渐减小,通过此界面的锂不足以维持电流,这导致了高电流时可逆容量的损失,因此有人提出了在较小晶粒的样品中可逆脱嵌的锂离子的数量会增加。可逆容量随着温度的升高而增加,这支持了锂离子在晶粒内的扩散为控制步骤的观点。M. Takahashi 等^[17]研究了电池温度对 LiFePO_4 电化学性能的影响。实验结果表明电子转移的活性和 LiFePO_4 中锂离子的扩散速率都随着操作温度的升高而增强,锂离子扩散的表现活化能是电荷传递活化能的两倍多,这说明温度对扩散的影响较大。高温下 LiFePO_4 的高放电容量主要是由于此时锂离子具有较高的扩散速率,从而能够更加有效地利用颗粒中心附近的更多物质。造成 LiFePO_4 容量较低的主要原因是其低的扩散系数,而不是结构的变化。因此,循环时容量衰减很小,结构很稳定。D. D. MacNeil 等^[18]采用差热扫描分析(DSC)用 1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 作为电解质在相同条件下比较了 7 种锂离子电池用的正极材料的热稳定性 [LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 和 LiFePO_4], 发现 LiFePO_4 的高温稳定性明显优于其它材料。

3 LiFePO_4 的制备方法

目前,人们主要采用固相法制备 LiFePO_4 粉体,除此之外,还有溶胶-凝胶、水热法等软化学方法,这些方法,都能得到颗粒细、纯度高的 LiFePO_4 粉体。

3.1 固相反应^[15-17]

将锂的碳酸盐(或氯化物、磷酸盐)、草酸亚铁(或醋酸亚铁、磷酸亚铁)和磷酸二氢铵混合,在 500~800 °C 下煅烧数小时,即可得到 LiFePO_4 粉体。以锂的碳酸盐为例,其具体反应为:



此法制备的产物存在以下缺点:物相不均匀,晶体无规则形状,晶体尺寸较大,粒度分布范围宽,且煅烧时间长。

固相反应合成法所得到的产物电化学性能较差。但固相法设备和工艺简单,制备条件容易控制,便于工业化生产。如果在烧结过程中,让原料充分研磨,并且在烧结结束后的降温过程中严格控制淬火速度,则能获得电化学性能良好的粉体。

3.2 水热法^[13-14]

水热法是指在高温高压下,在水或蒸汽等流体中进行的有关化学反应的总称。

水热法具有物相均一、粉体粒径小、过程简单等优点。但

特别是大型的耐高温高压反应器的设计制造难度大,造价也高。

Y. Shoufeng 等^[13]用 $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 和 P_2O_5 在 170 °C 下 3 天水热合成 $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, 然后转移到管式炉内 700 °C 烧结 12 h, 即可得到 LiFePO_4 粉体。

3.3 溶胶-凝胶法^[19-20]

溶胶-凝胶法:前驱体溶液化学均匀性好(可达分子级水平);凝胶热处理温度低、粉体颗粒粒径小而分布窄、粉体烧结性能好、反应过程易于控制、设备简单。但干燥收缩大、工业化生产难度较大、合成周期较长。

M. M. Doeff 等^[19]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 LiCH_3COO 作为前驱体合成凝胶,然后在氮气氛围下 600 °C 或 700 °C 烧结 4 h 后即可得到 LiFePO_4 粉体。

4 存在的问题及改进

LiFePO_4 价格低廉,对环境友好,是应用前景很好的锂离子电池正极材料^[21]。但另一方面,电阻率较大,电化学过程为扩散控制,使之在大电流放电时容量衰减较大,使研究工作集中在解决它的电导率问题上。克服上述动力学限制的方法之一是使它在适当高温下工作^[22];另一方法是通过适当的合成工艺来提高 LiFePO_4 的电导率。如镀膜、加碳制成复合材料、掺杂金属离子和加入金属粉末诱导成核等。

4.1 包覆碳及加碳制成复合材料

这一思路最初由 Armand 提出,通过在合成 LiFePO_4 前包覆碳的有机化合物前驱体容量可达 150 mAh/g, 循环 10 次后,只有 1% 的容量损失^[16]。P. P. Prosini 等^[23]在合成 LiFePO_4 时添加高比表面积的碳黑,在 80 °C 以 C/10 倍率放电,比容量接近理论容量。在室温以 C/2 倍率放电,循环 230 次后比容量仍有 95 mAh/g。H. Huang 等^[24]采用 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 与由间苯二酚甲醛形成的碳凝胶混合烧结得到的 LiFePO_4/C 复合材料,在室温以 C/2 倍率放电,其首次容量可达 162 mAh/g;以 C/5 倍率放电时,循环 100 次之内循环效率大于 99.9%。S. Y. Chung 等^[25]采用了 85% 活性材料 + 10% 超磷酸 + 5% PVDF, 可以获得很好的室温导电性,其值为 $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 超过 LiCoO_2 (10^{-3} S/cm) 和 LiMn_2O_4 (10^{-4} S/cm), 没有经过这种处理的磷酸铁锂的电导率为 10^{-8} S/cm 。电化学测试表明:在 1.1 C 的倍率下,初始容量为 125 mAh/g;在 2.3 C 的倍率下,初始容量为 95 mAh/g, 库仑效率为 99%。J. R. Dahn^[26]等比较了不同的碳包覆条件:一种是合成纯净的 LiFePO_4 之后包覆碳;一种是加热之前把蔗糖和其它反应物一起混合;另一种合成方法是加热之前把蔗糖和其它反应物混合,然后再包覆碳。上述样品最终的碳含量分别为 2.7%、3.5% 和 6.2% (质量百分含量)。电化学测试表明后两种方法合成的样品容量可同 H. Huang 等合成的 LiFePO_4/C (碳的质量百分含量为 15%) 复合材料相比。⁴³

4.2 掺杂金属粉体及有机金属盐

在特殊的合成方法中,金属粉体可以充当 LiFePO_4 颗粒生长的成核剂,有助于获得细小而均匀的粉体,也可增强总的电

和 H_3PO_4 溶液为原料, 添加少量的金属(银和铜, 质量百分含量为 1%) 作为分散剂, 合成的 LiFePO_4 的性能大为提高。在室温下用锂片作对电极, $\text{LiClO}_4/\text{EC}/\text{DEC}(1:1)$ 作为电解液, 以 0.2 C 放电, 初始容量有 140 mAh/g, 循环 30 次后仍有 130 mAh/g。添加的金属粉并没有影响阴极材料的结构, 但却显著的增强了其容量和循环性能。

S. Y. Chung^[17, 28] 等通过掺杂少量的金属离子 (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+}), 使掺杂后的 LiFePO_4 的电导率提高了 8 个数量级, 室温下的电导率达到 $4.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。合成的材料在低倍率充放电时, 接近理论容量; 在高达 6000 mA/g 时的电流充放电, 仍然保持着可观的容量, 只有微小的极化发生。因此材料特别适用发展高能量密度的锂离子电池。) 12

5 结束语

掺杂金属离子的磷酸铁锂电导率可提高 8 个数量级, 明显优于其它的材料。此外, 高的能量密度、低廉的价格、优异的安全性使其特别适用于动力电池材料。它的出现是锂电池材料的一项重大突破, 成为各国竞相研究的热点。

参考文献:

- [1] Takada Y, Nakahara K, Nishijima M, *et al.* Sodium deintercalation from sodium iron oxide[J]. *Materials Research Bulletin*, 1994, 29(6): 659 - 666.
- [2] Kanno R, Shirane T, Inaba Y, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of lithium iron oxides with layer-related structures[J]. *J Power Sources*, 1997, 68(1): 145 - 152.
- [3] Manthiram A, Goodenough J B. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ frameworks: comparison of $\text{M} = \text{W}$ with $\text{M} = \text{Mo}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1987, 71: 349 - 360.
- [4] Manthiram A, Goodenough J B. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks[J]. *J Power Sources*, 1989, 26(3 - 4): 403 - 408.
- [5] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphorolivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1188 - 1194.
- [6] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, *et al.* Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(5): 1609 - 1613.
- [7] Andersson A S, Kalska B, Häggström L, *et al.* Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1 - 2): 41 - 52.
- [8] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A224 - A229.
- [9] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, *et al.* Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2001, 97 - 98: 508 - 501.
- [10] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, *et al.* Electroactivity of natural and synthetic triphylite[J]. *J Power Sources*, 2001, 97 - 98: 503 - 507.
- [11] Andersson A S, Thomas J O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 [J]. *J Power Sources*, 2001, 97 - 98: 498 - 502.
- [12] Ravet N. Improved iron based cathode material, Abstract No. 127 [A]. Electrochemical Society Fall meeting [C]. Honolulu, Hawaii: 1999.
- [13] Shoufeng Y, Peter Y Z, Whittingham M S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(9): 505 - 508.
- [14] Yang S, Song Y, Peter Y Z, *et al.* Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(3): 239 - 244.
- [15] Persi L, Croce F, Scrosati B. A $\text{LiTi}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ novel lithium-ion polymer battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(1): 92 - 95.
- [16] Streltsov V, Belokoneva E L, Tsirelson V, *et al.* Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data[J]. *Acta Crystallography B*, 1993, 149: 147 - 153.
- [17] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, *et al.* Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3 - 4): 283 - 289.
- [18] MacNeil D D, Zhonghua L, Zhaohui C, *et al.* A comparison of electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes[J]. *J Power Sources*, 2002, 108(1 - 2): 8 - 14.
- [19] Doeff M M, Finones R, Yaoqin H. Electrochemical performance of Sol-Gel synthesized LiFePO_4 in lithium battery [A]. 11th International Meeting on Lithium Battery (IMLB) [C]. Monterey, CA, USA: 2002.
- [20] Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, *et al.* A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode[J]. *Electrochem and Solid State Lett*, 2002, 5(3): A47 - A50.
- [21] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414: 359.
- [22] Croce F, Hassoun J, Persi L, *et al.* A high-rate, long-life lithium nanocomposite polymer electrolyte battery[J]. *Electrochem and Solid State Lett*, 2001, 4(8): A121 - A123.
- [23] Prosini P P, Zane D, Pasquelli M. Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(23): 3517 - 3523.
- [24] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates [J]. *Electrochem and Solid State Lett*, 2001, 4(10): A170 - A172.
- [25] <http://www.electrochem.org/meetings/satellite/imlb/ii/abstracts/pilmb11.htm>
- [26] Zhaohui C, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(9): A1184 - A1189.
- [27] Thuckera M. An unexpected conductor[J]. *Nature Mater*, 2002, 2: 81 - 82.
- [28] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phosphorolivines as lithium storage electrodes[J]. *Nature Mater*, 2002, 2: 123 - 128.

收稿日期: 2003 - 04 - 25